

Title	抄録
Author(s)	
Citation	物理化學の進歩 (1936), 10(3): 184-188
Issue Date	1936-06-30
URL	http://hdl.handle.net/2433/46050
Right	
Type	Article
Textversion	publisher

抄 録

29. 気態 HF の倍調吸収帯

D. E. Kirkpatrick & E. O. Salant, Phys. Rev.,
48, 945~8 (1935).

長さ 225cm の銅製吸収管を用いて、HF 氣體の吸収スペクトルを研究した。HF の廻轉振動帯の中、(1←0)帯、 2.52μ 及び (2←0)帯、 1.29μ の二個は既に測定せられてゐるので、著者等は赤外線乾板を用いて (3←0)帯、 8790.42\AA 及び (4←0)帯 6755.67\AA の二個の吸収帯を測定した。スペクトログラフは 21-foot の凹面格子を用ふ。その結果、(3←0)帯は R 枝に於て 9 本及び P 枝に於て 8 本、(4←0)帯は R 枝に於て 6 本及び P 枝に於て 5 本の吸収線を見出した。是等の線の波数は夫々次式で表はされる。
(3←0)帯: $\nu = 11372.88 + 38.83M - 2.257M^2$
 $- 0.00655M^3$
(4←0)帯: $\nu = 14831.68 + 38.101M - 2.980M^2$
 $- 0.00546(M = \pm 1, \pm 2, \dots)$

又これより正規状態の HF の振動恒数は次の如く定めらる。

$$\omega_e = 4141.305 \text{ cm}^{-1} \quad x_e \omega_e = 90.866 \text{ cm}^{-1}$$

$$y_e \omega_e = 0.921 \text{ cm}^{-1}$$

従つて HF の分解熱は $D = (\omega_e - x_e \omega_e)^2 / 4x_e \omega_e = 140 \text{ kcal/mol}$ となる。

興味ある點は 非調和係数 (anharmonicity factor) x_e が HF にては 0.0219 なるに對し、HCl, HBr 及 HI にては夫々 0.0174, 0.0171 及 0.0172 であり、HF に於て特に大きい。之は HF の倍調吸収帯が比較的強く現はれるに反し、HCl 等に於ては (4←0)帯が容易に見出せない事を現はしてゐる。又非調和係数の大なる事と HF の容易に重合する性質と何等かの関係があれば面白いと述べてゐる。(北川)

33. HN_3 の熱分解に於ける NH 自由基の確證

H. H. Franck u. H. Reichardt, Naturw.,
24, 171 (1936).

Bonhoeffer 及 Reichardt [Z. physik. Chem., 139 75 (1928)] は H_2O の熱分解に於て生ずる OH 自由基による吸収スペクトルを認め得た事は著名な實驗であるが、著者等は HN_3 の熱分解に於て 3360\AA に在る NH (イミン) 自由基の吸収帯を観測し、NH

が自由基として存在せる事を確證し得た事を報じてゐる。NH の吸収スペクトルは是迄に太陽常照氣中に見出されたのみであつた。

酸化ベリリウムにて作つた吸収管をタムマン爐にて 2000°C に熱し、其の中を NH_3 を流して、吸収スペクトルを Hilger E 316 にて撮影した。 NH_3 の流速は速くする程 3360\AA に於ける吸収帯は明かになる又温度を 1800°C に下げると最早吸収帯は現はれない。 NH 基の定常濃度は 0.1~1% と推定される。

この實驗に依て、 NH_3 の熱分解に際して、NH が中間生成物として生成する事が明かとなつた。著者等は此の NH 基が器壁よりの脱着によりて氣相中に現はれるのか、又は NH_3 の均一相に於ける分解反應に依るのかを今後の實驗によりて確かめようとしてゐる。(北川)

31. 白金線に依るメタンの燃焼

W. Davies, Phil. Mag., 21, 513~31 (1938).

Langmuir [Trans. Farad. Soc., 17, 607 (1921)]

の説に依れば、CO の Pt 面上に於ける接觸的燃焼反應は、Pt 上に吸着、活性化された酸素に對して氣相中の CO 分子が衝突する時に起るのであつて、CO が吸着されると接觸反應は妨げられると考へられて居る。Pt に依る水素酸素反應に於ても、亦同様の現象が認められて居る。但しこの場合には Pt の熱處理の工合に依て、酸素水素共に吸着された時にも反應が起り得る場合があると考へられて居る。

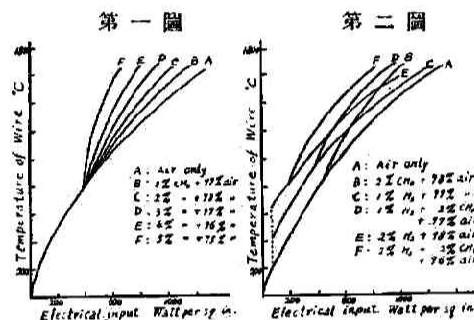
諸、著者は此等の接觸反應が始まると Pt 線の温度上昇が起る事實に着眼し、これらの接觸反應の開始温度及びその経過を研究して來たが [Phil. Mag., 17, 233 (1934); 19, 309, (1935)] その結果は大體上述の Langmuir の説に従ふ事を認めた。然るにメタンの燃焼の場合には CO や水素の時と異り共に上に吸着されたメタン及び酸素に依て反應が進行すると云ふ結果を得た。

實驗方法は反應容器としては鐵製の 1 立方呎の箱を用ひ之に太さ 0.001 吋長さ 6.4 吋の白金線を挿入し反應氣體中で之を電氣的に加熱し、その端子電壓と電流から抵抗を求め、之に依て Pt 線の温度の變

化を觀察して行くのである。

先づ空氣中で線を加熱して行く時の單位表面積に対する消費電力と温度上昇の曲線(第一圖)を求め之を標準曲線(A)とし次にこの空氣に少し宛メタンを混入して又ワット/表面積——温度曲線を求めると約 800°C 附近から急に標準曲線からずれ始める。これは表面反應の開始した證據である。而して、この反應開始點はメタンの割合が増すに従て、低温の方にやれて来る。(メタン60%の時約400°C)。

又その反應開始點に於て示される標準曲線からの



ずれ方、換言すれば表面反應に依る熱の出方は、メタンの混合比に依て大いに異なり、メタンが10-20%のあたりに極大點があるらしい。そして、一般に Pt 線の温度を上昇して行くと反應に依る發熱は減少して、標準曲線に近附いて来る。即ち高温に於て Pt の觸媒能は減退して行く。而して遂に或温度では全く不活性狀態を示すに至り、之を次第に冷却しても、早や、何等の活性を示さず、標準曲線に沿ふて温度は下る。この不活性はメタン混合氣を去つて、空氣中で 1500°C に短時間灼熱する迄は回復しない。

水素酸素反應に於ては表面反應は約 200°C 附近から起る事を認めたが、水素-メタン-空氣の混合氣體中で Pt 線を加熱して行くと、先づ 200°C 附近で標準線から急に離れ、次に 800-900°C 附近で又急激な温度上昇を示す(第二圖)。即ち、低温では酸素-水素反應が起り、高温ではメタンの燃焼が起るものと解される。

空氣の代りに酸素を用ひると一般に、反應開始温度が上る。即ち窒素がある方が、反應が起り易いのである。

著者はこれらの現象から、この反應は完全に表面反應であつて、Pt に対しては酸素の吸着膜の方が出来易く、メタンはこの酸素膜の破れる様な條件の

下に於て Pt 表面に接觸する事を得て、始めて反應が起るのである、その爲に或程度の高温を要するが又高温すぎると、今度は酸素の吸着量が減る爲に反應量も減少する。又メタンの割合が多いと反應が起り易いと云ふのもメタンの吸着量が増えるからであると説明して居る。

要するにこの反應は兩者共に Pt 表面に接觸し得た時に起る反應であると結論して居る。但しこの反應生成物が實際に何であるかに就ては述べて居ない。(後藤)

32. 金屬の酸化速度 (II) 熔融狀態に於ける錫の酸化

L. L. Bircumshaw & G. D. Preston.

Phil. Mag., 21, 686-97 (1936).

金屬の酸化速度に關する(特にCuに就て) Pilling-Bedworth; Feitknecht; Wilkins 等の研究〔本誌第5卷150頁(紹介)参照〕に依れば、酸化膜が緊密な層をなす場合には、酸化速度從て酸素の吸収量はその膜の厚さに逆比例すると考へて導かれた關係

$$x^2 = kt + c$$

即ち Parabolic Law が成立する事が實驗的に認められて居る。又 Wilkins-Rideal 等の研究に依れば、酸化還元を繰返して活性化された Cu の低壓閉鎖系に於ける酸化速度は

$$\log \frac{P_0}{P} = kt$$

に依つて與へられる。この場合には主として、酸化速度は酸素が金屬表面に吸着する速度に依つて支配されると考へられて居る。

但、著者は、熔融狀態に於ける錫の酸化速度(600-800°C)を閉鎖系内で酸素の壓力の變化に依つて觀察して居るのであるが、上の様な法則に従はない計りではなく、實驗毎にその速度に非常な遲速の差がある事を知つた。又同じ試料でも酸化還元をくり返へすに従て、次第に速度が増大する事を認めた。同じく 800°C に於て、高速酸化を示した試料と之より低速酸化を示した試料の結晶構造を X-線に依つてしらべて見るとこの間に明瞭な差がある事が發見された。即ち、高速酸化に依つて得られた酸化物に於ては何等規則的な配列は認められないが、後者に於ては SnO₂ の正方晶系に屬する (001) 面が金屬

の表面に殆ど平行に出来て居る事がわかつた。之に依つて見れば酸化速度は單にその酸化物の厚さのみならず、その結晶構造に大いに関係のある事が推測される。

尙その外800°Cで酸素壓10cmに於て起る酸化に際し認められる金屬面の色の奇妙な變化に就て、その特異性を指摘して居る。(後藤)

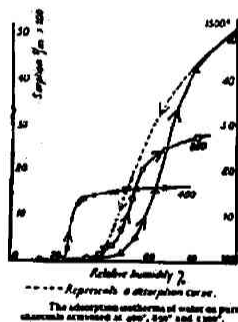
33. 木炭による化學的收着の研究

【Ⅶ】水蒸氣の吸着

C. C. Lawson, Trans. Farad. Soc.,

32, 473~8 (1936).

著者は特別に製作せる Sorption Balance にて水蒸氣の木炭による吸着を測定して次圖の如き等溫線を得てゐる。木炭の表面が酸性の酸化物にて蔽はれてゐる場合(圖中 C:400° の場合にして400°で活性化したもの, I. M. Kolthoff, J. Am. Chem. Soc., 54, 4473 (1932 参照) には鹽基性の酸化物にて蔽はれてゐる



場合(圖中C:850°の場合)

よりも低溫度部に於ける吸着は著しいのである。併し溫度が高い場合の全吸着量は後者の方が遙に大である。C:1300°の場合には上記と同様な影響が最も著しく現れてゐる。

即ち木炭の活性化の溫度が高温になればなる程

低溫度部の吸着は減少し高溫度部の吸着は増大する。木炭の高温活性化により全體の吸着性が增加する現象はさきに Mc Bain, Porter 及 Session 等が認めてゐるが脱着曲線を觀ると Hysteresis 現象が現れてゐる。之は恐らく酸化物により蔽はれた木炭表面が次第に水分子によつて置き換へられる爲表面の性質に變化を來す爲であると考へられる。之は Allmand 等の研究結果と符合する所である。

水の化學的收着

今迄に二三の研究者によつて上述と同様な不可逆的な吸着を示すことが認められてゐる。Rakowsky は木炭に就て2%の吸着水が残留することを認め Allmand は木炭に就て室溫に於て相當量の吸着水が如何なる處理によりても最後迄残ることを認めてゐる

故に斯る化學的に吸着せる水はいくら赤熱して眞空に引いてもとれないものである。斯る水の化學的收着は著者が綿密なる實驗の結果灰分のない木炭に就ては化學的收着を認めることが出来なかつた故木炭の灰分に起因することが明かになつた。

石墨による水の吸着

石墨による水の吸着は木炭と同様、第一に上述の如き低溫度に於ける吸着と第二に高溫度に於ける吸着であり第三に化學的收着である。茲に於て第二は即ち毛管凝縮によるものと考へられるが室溫に於ける吸着の様子を觀ると下に示すが如く、

Relative Humidity, % 0 28 54 74 26

Adsorption $x/m \times 100$ 0 0.002 0.024 0.045 0.003

54%に於ては毛管凝縮によりては説明出来ぬ程の吸着量を示し、石墨の結晶に或る大きさの無數の細隙の存在することを假定せねばその吸着機構を説明することは出来ない。(川北)

34. 減摩油分子の定位の電子廻折分析

L. T. Andrew, Trans. Farad. Soc.,

32, 607~16 (1936).

減摩の手段には二つの方法がある。其一は油の粘度のみによつて目的を達するもので、軸とベアリングとの間には充分の油によつて距てられる場合である。他の一は器械の構造上、摩擦面の間に厚い油膜を保持出來す固體面が互に觸れ合ふ場合で、此時使用する減摩油は最早や粘度に關係せずして“油滑性”なる特性によつて減摩油としての效果を生ずる。

此後者の場合は油膜は極めて薄いが尙多分子膜であり、油滑性なる特性はベアリング表面に於ける油分子の定位に關係するものであると云はれてゐる。

著者は電子廻折の方法を用ひ、種々の油分子の定位の度合をしらべ、此定位の順序と實際減摩劑として使用した場合の優劣の順序との間に平行關係ある事を確めたのである。

試料油は主としてよく磨いた銅の表面に擴散させ、之に30,000 volts エネルギーの電子線を當てゝ廻折寫眞を撮つた。

電子廻折寫眞の詳細の説明は省略するが約十數種の礦物油につき撮影し圖の環より定位の度を檢べた。又一般に減摩油は空氣中に於て酸化し、次第に減摩劑としての機能を減少するものであるが此現象も廻

折窩眞に於て鋭敏に現れた。又強い定位を示す物質例へば、グリース、パラフィン等を少量混入することによつて無定位の油も明瞭な定位を示すことが觀察された。

又金屬表面に於ける油分子の定位は金屬の種類によつて變化を示し、銅表面に於て無定位の油も鋼鐵表面に於ては定位を示す様になる。油分子の定位の度合と減摩作用の優劣とが平行するから、減摩の目的には金屬の種類も考慮を要する譯である。

最後に油による金屬の腐蝕現象が研究された。即ち250°の如き高温に於て油と接觸せしめた表面は接觸前と異つた廻折圖を示した。此原因は油中に生じた無定形の酸化物質が金屬表面に附着する爲であると推論された。(窪川)

35. 超音波による乳化の定量的實驗

C. Bondy and K. Söllner, Trans. Farad. Soc.,

32, 556~67 (1936).

水と各種の油のエマルジョンを水及油の相に就いてその濃度を不透明度より觀察した。水の相は一夜すれば殆んど清澄となり、油相も多くは同様であるが粘度に支配される事が大きい。水トルエン系ではエマルジョンの濃度(顯微鏡的觀察に依る容量パーセント)は容易にある一定極限に達する。音波のエネルギー(發振回路の二次電流)の強いときには4.2~4.5%である。エネルギーのより大なるものはより短い時間にこの極限值に達するが強度を大にするも必ずしも濃度は大とならず長時間音波に當てれば濃度は却つて減少し、又音強度が弱ければこの極限に達し難い。乳化剤の存在の下に於てトルエンは水によく分散し75%にも達するがこれは W. Ostwald の phase volume theory の計算による 74.04% と一致する點に於て興味あるものである。エマルジョンの分散度は音強度を比較的に弱く且つ時間を短くすれば良いが、分散度は又外壓によつても左右される。水銀は油の場合とはやゝ異り、音勢力のあまりに小ならざる限り 0.002 mol/l 枸橼酸ナトリウム液中へ分散して 6 gr/l の極限に達する。保護された液へはより多く分散するが粒子が粗くなる事は注意に値する。これに對する説明が與へられてゐる。又油自身の性質により分散度は異り、脂肪族アルコールではその上位にあるもの程保護性が強く、その他鹽化物は保護性弱く、臭化物は強い。分散媒に溶

解せるガスの作用は有機ゾルではあまり影響は無いが水ゾルでは分散度を良くし保護性を高める。尙ほ水-油、水又は油と水銀の超音波に依るエマルジョンの生成はその機構を異にすると述べてゐる。(平林)

36. 重水の一分析法

A. Farkas, Trans. Farad. Soc.,

32, 413~5 (1936).

重水の分析法には比重や屈折率の測定による方法や、或は被檢水を分解して水素となし、此のガス中の重水素濃度を決定して、間接に重水の含量を知る方法がある。

著者の新分析法はバラーオルト水素濃度決定に用ゆる micro thermo conductivity method の一應用で水と水素との次の交換平衡を利用したも



ので、未知の D 含量(W_D) の被檢水と平衡にあるガス中の D 含量(G_D) を測定し、次の式によつて W_D を知る方法である。

$$V_D = \frac{W_D}{(100 - W_D) f + W_D} \cdot \frac{G_D}{100 - G_D} \\ = K_3 \frac{W_D}{100 - W_D}$$

(V_D : 蒸氣中の D 含量, f : $\text{H}_2(\text{O})$ と $\text{D}_2(\text{O})$ の蒸氣壓の比) ($K_3 \cdot f$ の値は既知)

測定法は 10cm の長さ 5mm の直徑のガラス器に白金線を張つた物の底に 0.1~0.2c.c. の被檢水を入れ、此の容器を先づ排氣し、 H_2 (又は D_2) を約 10 mmHg の壓に入れ、氷は 20°C に保ちつゝ白金線を 1000° K に熱して、(1) 式の交換平衡を成立せしめる(平衡は數分間で成立する)。此の時容器中のガスを少し取出し、著者の考案の micro thermo conductivity method で G_D を測定する。本方法にて得た結果と比重の測定の結果と比較すると G_D の値で 1.5% の平均誤差を得た。白金線に溶けてゐる水素や水中にある蒸氣壓を持たない物質の混在によつては誤差を生じないが、容器が十分乾燥してない時、水に HCl の如きものを混する時や加熱白金線で分解される揮發性の有機物の混在が實驗誤差となる。本法は平衡容器を小にすれば 0.01g の試料で分析できる。本法は水と他の物質(不揮發性)との間の水素と重水素原子の交換の研究には各測定毎に水を直接分析する必要なく特に便利で、唯少量の水が

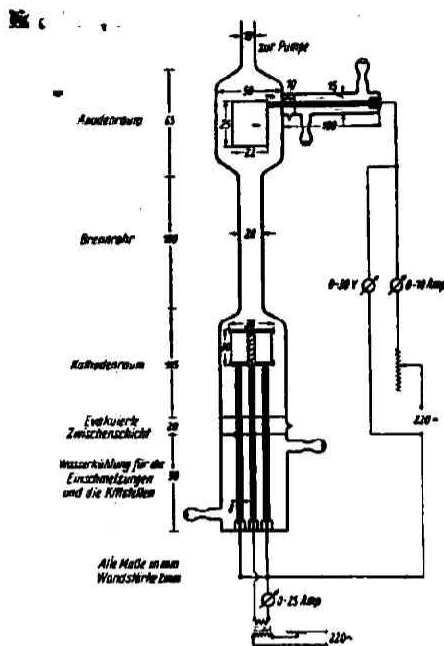
あれば測定ができる。著者は例とし NH_4NO_3 を重水に溶かした場合に就いて測定してゐる。(仲田)

37. 強い共鳴線を出す水銀燈

G. Kornfeld 及 F. Müller-Skjold. Z. physik. Chem. [B], 31, 223~6 (1936)

実験上強い 2537 \AA の光を出し得る水銀燈を必要とする事が屢々あるが著者は長い間ベルリン大學で試験した水銀燈で強い共鳴線を出すものを發表した。右圖は之を示す。共鳴線を特に強く出すには電壓を低く從て電流を大にしなければならないから導線の水銀燈にはいる處をよく冷却する必要がある。陽極部分にはタングステンの導線が突出して居てその先に Konelmetall 製の杯形の陽極がついてゐる。陰極部分には三本の導線が突出してゐてその中二本は内部では陰極の壁に接續し外部では短絡して之により陰極が一様なポテンシャルを持つようにしてある。中央の線は陰極を間接に熱する爲に設けられたタングステンの螺旋に接續してゐる。陰極はやはり Konelmetall で作られて居りその内部に上記の螺旋を中心とし放射狀に並んでゐる金屬薄板があつてこの薄板には電子がよく出るように Ba と Sr の炭酸鹽の混合物(後に酸化物にする)が塗つてある。圖より明かな如く導線のはいる部分は流水でよく冷却しこの處と極の部分の間には10或は20mm の長さの真空部分を設けてゐる。この水銀燈はその點火に多大の注意を要する。先づ陰極部に數滴の水銀を入れ、排氣

し約 10^{-4} mm になつた時に約 2 Amp. の電流(交流)で陰極を徐々に熱し 2-3 時間の後に之を 12-13



Amp としそれから 直流のスイッチを入れ高周波火花で點火する。點火に際して尙他に色々注意すべき點があるが原報に譲る。かくして點火した後は約 800 時間の壽命がある。陰極を熱する電流が 14 Amp, 電弧電流が 8 Amp, 同じく電壓が 16-18 Volt の時 2537 \AA の線の強さは Heraeus 水銀燈のその約 12 倍であつた。(田村)